



Usuwanie ortofosforanów ze ścieków syntetycznych o neutralnym i alkalicznym odczynie z wykorzystaniem metody roztwarzania metali i elektrokoagulacji

*Izabela Wysocka, Marta Kisielewska,
Marek Romuald Rynkiewicz, Sylwia Konopka
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Olsztyn*

1. Wstęp

Ze względu na coraz większą świadomość społeczną, poszukuje się nowych lepszych rozwiązań służących oczyszczaniu ścieków. Czyli metod bardziej efektywnych, ale również tańszych, by mogły znaleźć zastosowanie na szeroką skalę. Dotyczy to zarówno metod oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych, jak i przemysłowych [2, 4, 5, 7, 9, 11].

Od wielu lat głównym problemem wielu oczyszczalni ścieków są związki biogenne. Szeroko rozwinięte, wysoce skuteczne metody oparte na procesach biologicznych wymagają dużej dyscypliny prowadzenia procesów, nie zawsze gwarantują osiągnięcie zadawalających efektów [7]. Często, gdy pojawia się problem usuwania związków fosforu, metody te wymagają wspomaganie procesami fizykochemicznymi np. procesami koagulacji [7].

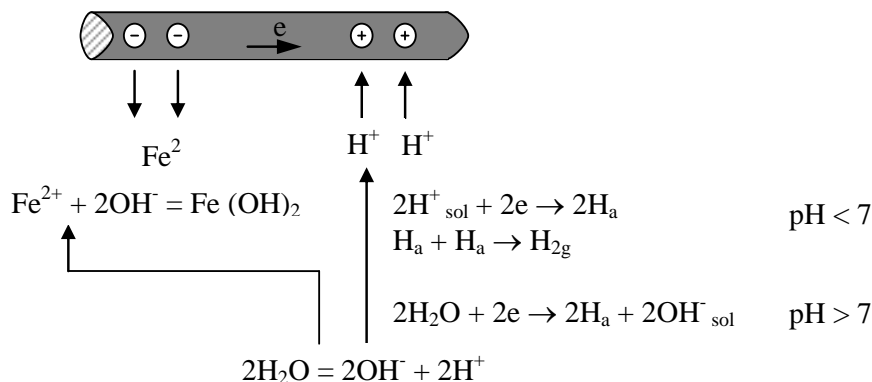
Procesy koagulacji oparte są najczęściej na dozowaniu soli żelaza, glinu czy wapnia. Sole te będą z pewnością powodowały wytrącanie się fosforanów, będą powodowały również destabilizację istniejących w ściekach układów koloidalnych (w tym zawierających związki fosforu) umożliwiając ich aglomerację a następnie poprzez sedymentację, flotację czy filtrację oddzielenie ich od ścieków [7].

Metody fizykochemiczne, jak każda z metod posiadają swoje wady i zalety. Koagulacja solami glinu, żelaza czy wapnia, należą do metod „technologicznie dojrzałych”, o wysokiej efektywności i niskich kosztach eksploatacji [7]. Nie znaczy to jednak, że nie podejmowane są próby poprawy ich efektywności, czy obniżenia kosztów eksploatacyjnych.

Coraz większe zainteresowanie budzą metody oparte na wykorzystaniu metali na 0 stopniu utlenienia, w tym szczególnie metoda elektrokoagulacji [5, 6, 7, 9, 13].

Do metod wykorzystujących żelazo na „0” stopniu utlenienia zaliczyć należy również metodę roztwarzania metali, wykorzystującą zachodzące w ściekach procesy korozyjne zanurzonych elektrod [9–12].

W przypadku elektrod wykonanych są ze stali, do ścieków przedostają się jony żelaza, zgodnie z poniższym schematem.



Rys. 1. Korozja żelaza w wodach nie zawierających tlenu

Fig. 1. Iron corrosion scheme in anaerobic water solutions

Dalej procesy przebiegają, podobnie jak w innych metodach opartych na koagulacji.

W ramach niniejszego artykułu porównana została efektywność oczyszczania ścieków o odczynie neutralnym i lekko alkalicznym, z użyciem elektrokoagulacji i metody roztwarzania metali (opartej na wykorzystaniu żelaza na zerowym stopniu utlenienia). Efektywność określona została pod względem skuteczności usuwania ortofosforanów. Dodatkowym parametrem porównawczym jest wartość pH ścieków po procesie oczyszczania, oraz zawartość żelaza ogólnego – jako wtórnego zanieczyszczenia ścieków.

2. Metodyka

2.1. Opis stanowiska badawczego

Stanowisko badawcze składało się z 6 szklanych reaktorów o pojemności 2,5 dm³ każdy. Reaktory 1, 2 i 3 przeznaczone zostały do badań z użyciem metody roztwarzania metali, natomiast w reaktorach 4, 5 i 6 przeprowadzono elektrokoagulację.

Wypełnienie każdego z reaktorów stanowiło 10 wpracowanych stalowych elektrod: 5 anodowych płytek ze stali czarnej i 5 katodowych płytek ze stali nierdzewnej (0).

Tabela 1. Skład elektrod

Table 1. Elements composition of electrodes

| Rodzaj stali / rodzaj elektrody | Zawartość [%] | | | | | | | | |
|------------------------------------|---------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|
| | C | Mn | P | Al | N | S | Si | Cr | Ni |
| Stal czarna / anoda | 0,130 | 0,52 | 0,011 | 0,043 | 0,006 | 0,005 | – | – | – |
| Stal nierdzewna / katoda | 0,024 | 1,64 | 0,027 | – | 0,049 | 0,002 | 0,39 | 10,1 | 8,1 |

Elektrody zostały ustawione naprzemiennie (w odległości 5 mm od siebie) i unieruchomione. W reaktorach, w których stosowano metodę roztwarzania metali, zostały połączone za pomocą miedzianego drutu, aby zapewnić między nimi przepływ prądu. W reaktorach, gdzie zastosowano elektrokoagulację, do każdej elektrody podłączono źródło prądu stałego o natężeniu 0,1 A na jeden reaktor. Powierzchnia zanurzonych w ściekach elektrod wynosiła 1414 cm².

Ścieki w reaktorach były poddawane ciągłemu mieszaniu przy zastosowaniu mieszadeł magnetycznych, szybkość mieszania wynosiła ok. 150 obrotów na minutę.

2.2. Rodzaj zastosowanych ścieków

W badaniach posłużono się ściekami syntetycznymi. Sporządzano je w dużym zbiorniku, a następnie umieszczano odpowiednią ilość w reaktorach. Zostały sporządzone z wody wodociągowej, do której do-

dano diwodorofosforan (V) potasu (KH_2PO_4). Odczyn ścieków regulowano 1M kwasem azotowym (V) – (HNO_3), i/lub 1M zasadą potasową (KOH). Do badań zastosowano ścieki o odczynie neutralnym (7,0 pH) i lekko alkalicznym (8,0 pH). Pomiar wartości pH przeprowadzono za pomocą pH-metru. Zawartości fosforu wynosiła 10,5–12,5 mg P/dm³.

2.3. Zastosowane metody analityczne

Próby pobierano w odpowiednich odstępach czasowych, następnie sączone przez średniej twardości sączonek, w celu oddzielenia zawiesiny. Zarówno zawartość ortofosforanów, jak i żelaza w próbkach analizowana była metodą kolorymetryczną przy zastosowaniu spektrofotometru dwuwiązkowego. Analizy wykonywano z zastosowaniem dostarczonych przez producenta odczynników, zgodnie z proponowanymi przez producenta metodami pomiarowymi.

Bezpośrednio w reaktorach wykonywano również pomiary wartości pH z użyciem pH-metru.

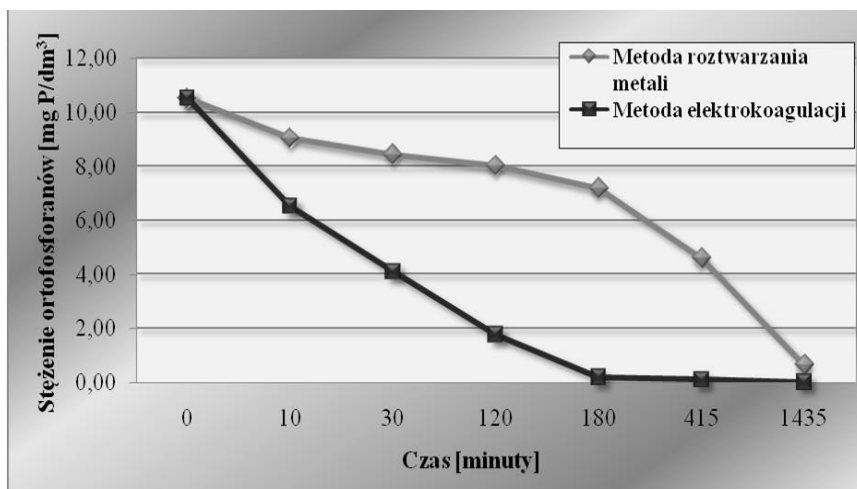
Wyniki pomiarów z tej samej grupy reaktorów przedstawiono jako średnią arytmetyczną.

3. Omówienie wyników

Temat badawczy pracy obejmował analizę defosfatacji (a ściślej usuwania ortofosforanów ze) ścieków syntetycznych przy użyciu żelaza wydzielonego z korodujących elektrod stalowych. Zastosowano tu reaktory z elektrodami korodującymi samorzutnie – roztwarzanie metali, jak i reaktory z elektrodami, których korozja została zintensyfikowana poprzez podłączenie do stałego prądu – metoda elektrokoagulacji. W obu przypadkach zaobserwowano znaczący efekt redukcji stężenia ortofosforanów w oczyszczanych ściekach.

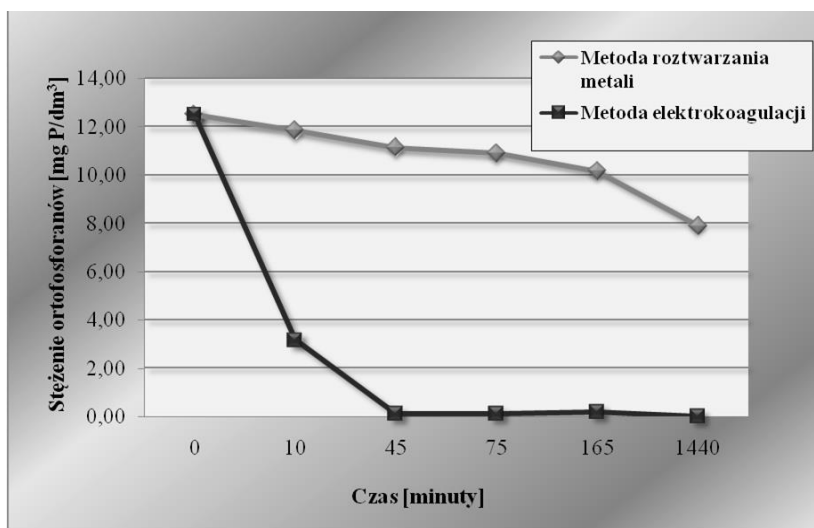
Elektrokoagulacja zastosowana w reaktorach z lekko alkalicznymi ściekami pozwoliła na 100% usunięcie ortofosforanów w 415 minucie trwania badań. Pomiar wykonany po 10 min od rozpoczęcia oczyszczania ścieków syntetycznych wykazał spadek zawartości ortofosforanów o 38%, natomiast w 180 minucie było to już 99% (rys. 2).

W przypadku badań prowadzonych z użyciem ścieków syntetycznych o odczynie obojętnym całkowity spadek ortofosforanów zanotowano po 1440 minutach, jednakże już po 45 minutach redukcja stężenia wynosiła 99%. Pierwszy pomiar wykonany po 10 minutach pokazał spadek ortofosforanów o 75% (rys. 3).



Rys. 2. Usuwanie ortofosforanów ze ścieków lekko alkalicznych, z użyciem elektrokoagulacji i metody rozwarzania metali

Fig. 2. Orthophosphates removal from wastewaters with pH = 8 with the electrocoagulation and metals dissolution method



Rys. 3. Usuwanie ortofosforanów ze ścieków obojętnych, z użyciem elektrokoagulacji i metody rozwarzania metali

Fig. 3. Orthophosphates removal from wastewaters with pH = 7 with the electrocoagulation and metals dissolution method

W reaktorach w których zastosowano metodę roztwarzania metali (bez użycia prądu), defosfatacja zachodziła wyraźnie wolniej w obu przypadkach (ścieki o obojętne i lekko alkaliczne). Metoda ta, w ściekach lekko alkalicznych pozwoliła, w 1435 minucie badań na zmniejszenie stężenia ortofosforanów o 94%. Stanowiło to $0,64 \text{ mg P/dm}^3$ (rys. 2).

Efektywność usuniętych ortofosforanów ze ścieków obojętnych zmierzona po 1440 minutach wynosiła już zaledwie 37% (rys. 3).

Porównanie efektywności dwóch metod – elektrokoagulacji i metody roztwarzania metali, przy obu rodzajach zastosowanych ścieków syntetycznych wskazuje na wyższą efektywność elektrokoagulacji. Różnica sprawności usuwania ortofosforanów w zależności od czasu trwania doświadczenia wynosiła od 69% (pierwsze 10 min) do 88 % (po upływie 45 min) w przypadku ścieków obojętnych. A w przypadku ścieków lekko alkalicznych od 25% po 10 min do 67% po 180 min.

Pomimo nieznacznej różnicy odczynów zastosowanych ścieków efektywność zastosowanych metod (zarówno elektrokoagulacji jak i metody roztwarzania metali) była bardzo różna.

Usuwanie fosforu ze ścieków ma miejsce głównie na skutek tworzenia się FePO_4 oraz adsorpcji na powierzchni wodorotlenków żelaza [1]. Wpływ odczynu początkowego na efektywność usuwania fosforu ze ścieków metodą elektrokoagulacji (elektrody – Fe^0) badali również Irdemez i inni [3], tłumacząc lepszą efektywność usuwania fosforu przy zastosowaniu ścieków obojętnych, mniejszą rozpuszczalnością FePO_4 oraz flokulacją cząsteczek $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (jako dominującej formy żelaza występującej przy takim odczynie) [3].

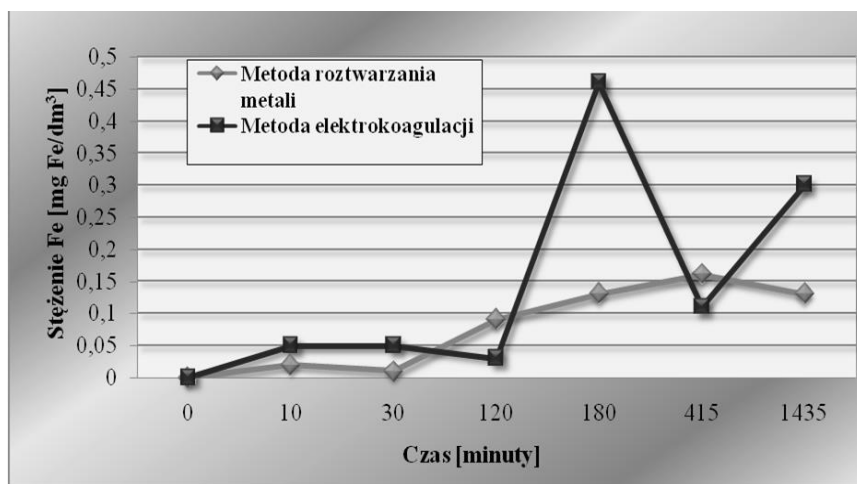
W przypadku metody roztwarzania metali mechanizm usuwania fosforu jest podobny, ale odczyn dodatkowo może wpływać na szybkość procesów korozyjnych. Jednak w zakresie 7 i 8 pH szybkość procesów korozyjnych jest niewielka i porównywalna [8]. Z tego względu zapewne efektywność metody elektrokoagulacji jest dużo wyższa i aby osiągnąć podobne efekty wymagany jest znacznie dłuższy czas kontaktu ścieków z korodującymi elektrodami.

Nie tylko odczyn ścieków wpływa na efektywność poszczególnych metod. Inne parametry ścieków (np. ilość i jakość innych zanieczyszczeń rozpuszczonych w ściekach czy choćby temperatura) również będą w znaczący sposób wpływały na ich efektywność [11]. Dlatego wybierając metodę należy uwzględnić dane i informacje ściśle odpo-

wiadające rodzajom oczyszczanych ścieków. Niewielkie zmiany parametrów mogą znacząco wpłynąć na efektywność końcową metody.

Równocześnie ze spadkiem zawartości ortofosforanów w ściekach oczyszczanych metodą elektrokoagulacji czy roztwarzania metali, wzrastało stężenie żelaza ogólnego, które należałoby traktować jako „zanieczyszczenie wtórne”. Podczas badań zostało zmierzone stężenie żelaza ogólnego, które nie przereagowało i pozostało w toni ścieków w formie rozpuszczonej, bądź koloidalnej.

Zdecydowanie większe stężenie żelaza stwierdzono podczas badań w ściekach oczyszczanych metodą elektrokoagulacji, gdzie korozja elektrochemiczna elektrod pobudzana była poprzez podłączenie do źródła prądu stałego. W ściekach lekko alkalicznych zawartość żelaza ogólnego wzrastała od 0,03 mg Fe/dm³ do maksymalnej wartości 0,46 mg Fe/dm³ (rys. 4).

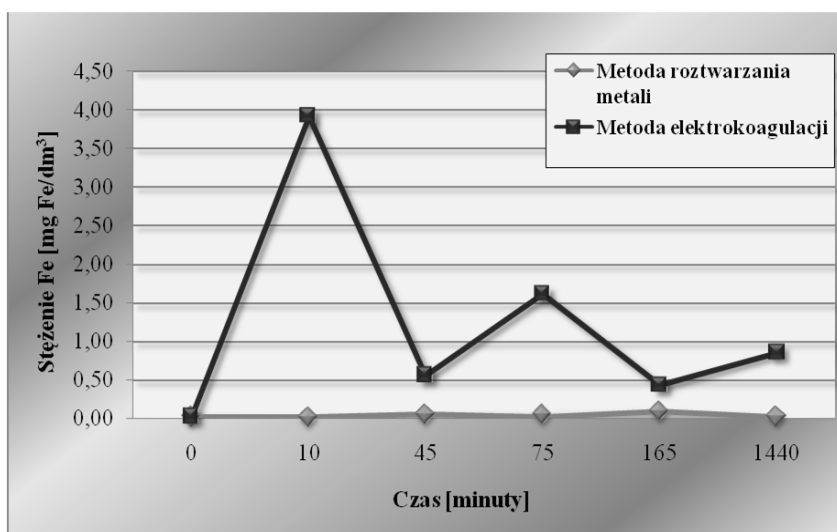


Rys. 4. Stężenie żelaza ogólnego w ściekach lekko alkalicznych, oczyszczanych metodą roztwarzania metali i elektrokoagulacji

Fig. 4. Total iron concentration in wastewater (8 pH) treated with metal dissolution method and electrocoagulation

Widoczny wzrost koncentracji żelaza w ściekach obserwowano w czasie gdy odnotowywano znaczącą redukcję ortofosforanów. Jednak wyniki pomiarów wykonywanych na ściekach do momentu usunięcia ortofosforanów nie wykazywały jednostajnej tendencji wzrostowej, ulegały

widocznym wahaniom. Spowodowane to mogło być procesami aglomeracji cząsteczek, które zależą od wielu czynników, nie tylko od odczynu ścieków. Podobne wahania stężenia żelaza ogólnego można zauważyć w ściekach obojętnych. Maksymalna odnotowana wartość wynosiła aż $3,95 \text{ mg Fe/dm}^3$ (rys. 5). Ale w 45 minucie badań z użyciem elektrokoagulacji (gdy osiągnięto już ponad 90% skuteczność usuwania ortofosforanów) stężenie jonów żelaza wynosiło $0,51 \text{ mg Fe/dm}^3$ (rys. 5).



Rys. 5. Stężenie żelaza ogólnego w ściekach obojętnych, oczyszczanych metodą roztworzenia metali i elektrokoagulacji

Fig. 5. Total iron concentration in wastewater (7 pH) treated with metal dissolution method and electrocoagulation

Podczas badań przy użyciu metody roztworzenia metali, bez użycia prądu stałego, zmiany stężenia jonów żelaza nie były tak nieregularne, jak w przypadku elektrokoagulacji. Jednocześnie koncentracja jonów żelaza była praktycznie zawsze niższa w przypadku stosowania metody roztworzenia metali. Korozja elektrod anodowych zachodziła tu bez wątpienia wolniej. W reaktorach, gdzie oczyszczane były ścieki lekko alkaliczne zanotowano wzrost zawartości żelaza ogólnego z zerowego początkowego stężenia do maksymalnie $0,16 \text{ mg Fe/dm}^3$ (rys. 4). W badaniach prowadzonych na ściekach obojętnych zawartość żelaza ogólnego,

mimo lekkich wahań oscylowała wokół stężenia początkowego, czyli $0,03 \text{ mg Fe/dm}^3$ (0). Maksymalne odnotowane stężenie żelaza ogólnego wynosiło $0,04 \text{ mg Fe/dm}^3$ (rys. 5). Owocowało to jednak jedynie 36,6% spadkiem zawartości ortofosforanów po upływie 1440 min kontaktu ścieków z elektrodami.

Większa ilość wprowadzonego żelaza do ścieków w przypadku metody elektrokoagulacji sugeruje, iż należy spodziewać się wyższych kosztów związanych z zakupem elektrod. Elektrody w tym przypadku będą się zużywały dużo szybciej.

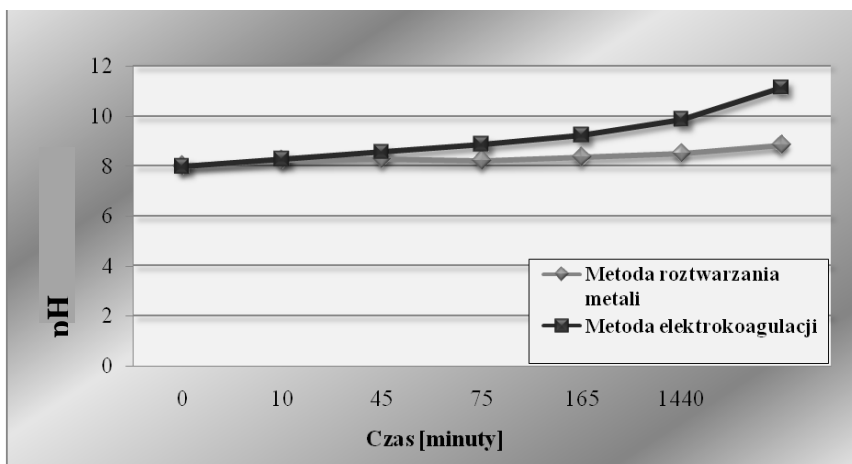
Rozpatrując kwestię kosztów należy również wziąć pod uwagę konieczność dostarczenia energii podczas prowadzenia procesu elektrokoagulacji, czego nie wymaga metoda roztwarzania metali.

Równoległe ze wzrostem zawartości jonów żelaza w ściekach, wzrastała wartość pH ścieków. Przyczyną jest tworzenie się w roztworze szeregu alkalicznych tlenków i wodorotlenków żelaza [3]. A w przypadku, gdy badane metody będą stanowiły jeden z etapów procesu oczyszczania ścieków, nie jest to bez znaczenia.

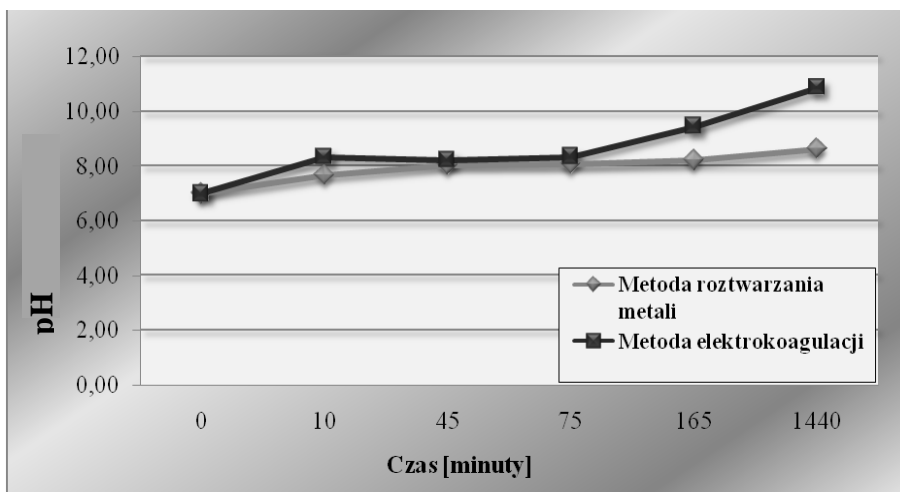
Nieco wyższy wzrost pH oczyszczanych ścieków wystąpił w reaktorach wykorzystujących elektrokoagulację. Zapewne na skutek większej ilości powstających alkalicznych tlenków i wodorotlenków żelaza. W ściekach lekko alkalicznych, zanotowano wzrost z 8,0 pH do wartości 9,8 pH po 415 minutach trwania badań (całkowita defosfatacja) (rys. 6).

W drugiego rodzaju ściekach wartość pH wzrastała od początkowego 7,0 pH do poziomu 10,9 pH w 1440 minucie (rys. 7).

Wartość pH ścieków oczyszczanych metodą roztwarzania metali wzrosła natomiast z początkowego 8,0 pH do wartości 8,8 pH (1435 min.), oraz z początkowego 7,0 pH do 8,6 pH po 1440 minutach (rys. 6). Tutaj prawdopodobnie ze względu na mniejszą ilość roztwarzanego do roztworu żelaza, ilość powstających alkalicznych tlenków i wodorotlenków tego pierwiastka była znacznie niższa.



Rys. 6. Zmiany wartości pH w ściekach o lekko alkalicznym odczynie początkowym, oczyszczanych metodą roztworzenia metali i elektrokoagulacji
Fig. 6. The pH value in wastewater (8 pH) treated with metal dissolution method and electrocoagulation



Rys. 7. Zmiany wartości pH w ściekach o obojętnym odczynie początkowym, oczyszczanych metodą roztworzenia metali i elektrokoagulacji
Fig. 7. The pH value in wastewater (7 pH) treated with metal dissolution method and electrocoagulation

4. Podsumowanie

Stosowanie metody elektrokoagulacji może nieść za sobą wyższe koszty procesu oczyszczania ścieków niż w przypadku metody roztwarzania metali. Dzieje się tak ze względu na użycie zewnętrznego źródła energii elektrycznej oraz potrzebę częstszej wymiany elektrod, które się szybciej zużywają.

Metoda elektrokoagulacji pozwala na wyeliminowanie ortofosforanów ze ścieków w krótszym czasie niż metoda roztwarzania metali. Ale różnica efektywności w dużej mierze zależy od rodzaju oczyszczanych ścieków. Podczas oczyszczania ścieków o odczynie obojętnym różnica efektywności jest dużo większa niż w przypadku oczyszczania ścieków o odczynie lekko alkalicznym.

Stężenie jonów żelaza pozostających w ściekach oczyszczanych zarówno metodą elektrokoagulacji, jak i roztwarzania metali, nie przekracza prawnie dopuszczalnej zawartości żelaza w ściekach wprowadzanych do wód lub do ziemi. Podczas stosowania metody elektrokoagulacji jest jednak wyższe, niż podczas stosowania metody roztwarzania metali.

Większą zmianę wartości pH podczas procesu oczyszczania ścieków, zanotowano podczas stosowania metody elektrokoagulacji niż podczas metody roztwarzania metali.

Literatura

1. **Eilbeck W.J., Mattack G.:** *Chemical Processes in Wastewater Treatment*. John-Wiley and Sons, West Sussex, 1987.
2. **Filipkowska U.:** *Efficiency of Black DN adsorption onto chitin in air-lift reactor*. Polish Journal of Environmental Studies, 13 (5), 503–508 (2004).
3. **İrdemez Ş., Demircioğlu N., Yildiz Y.Ş.:** *The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes*. Journal of Hazardous Materials, B137, 1231–1235 (2006).
4. **Klimiuk E., Filipkowska U., Wojtasz-Pająk A.:** *The effect of pH and chitin preparation on adsorption of reactive dyes*. Polish Journal of Environmental Studies, 12 (5), 575–588 (2003).
5. **Lai P., Zhao H., Wang Ch., Ni J.:** *Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes*. Journal of Hazardous Materials, 147, 232–239 (2007).
6. **Schönborn A., Züst B., Underwood E.:** *Long Term Performance of the Sand-Plant-Filter Schattweid Switzerland*. Water Science And Technology, 35 (5), 307–314 (1997).

7. **Simate G.S., Cluett J., Iyuke S.E., Musapatika E.T., Ndlovu S., Walubita L.F., Alvarez A.E.:** *The treatment of brewery wastewater for reuse: state of the art.* Desalination 273, 235–247 (2011).
8. **Uhlig H. H.:** *Corrosion Handbook.* John Wiley and Sons Inc., New York, 1969.
9. **Wysocka I., Giza M.N.:** *Porównanie efektów usuwania ortofosforanów ze ścieków metodą elektrokoagulacji i metodą roztwarzania.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1915–1925 (2011).
10. **Wysocka I., Kościelniak T.:** *Wpływ napowietrzania na efektywność usuwania fosforu ze ścieków metodą roztwarzania metali.* Inżynieria Ekologiczna, 24, 154–163 (2011).
11. **Wysocka I., Krzemieniewski M.:** *The effects of total phosphorus and orthophosphates removal with the method of metals solubilisation on steel, aluminum, and mixed media.* Polish Journal of Natural Science, 22 (4), 670–678 (2007).
12. **Wysocka I.:** *The problem of secondary contamination of sewage with iron compounds during the process of sewage treatment with the method of metal dissolution.* Polish Journal of Environmental Studies, Series of Monographs, 4, 81–84 (2009).
13. **Yang H., Jing-Feng G., Fang-Qing F., Cheng L., Yong-Zhen P., Shu-Ying W.:** *The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron.* Chemical Engineering Journal, 179, 8–18 (2012).

Orthophosphates Removal from Synthetic Neutral and Alkaline Wastewater Using the Electrocoagulation and the Metal Dissolution Methods

Abstract

The main objective of this paper was to compare efficiency of electrocoagulation and metal dissolution methods in orthophosphate removal from synthetic wastewater at 7.0 and 8.0 pH.

The research was conducted with usage of steel electrodes with 1414 cm² contact surface, which were corroding and releasing iron ions responsible for orthophosphate precipitation. The electrocoagulation process with alkaline wastewater (8.0 pH) was additionally using a direct electrical current with intensity of 0.1 A and voltage of 1.5 V. Changes of the pH value, orthophosphate and iron ions content were also measured.

Obtained results show, that wastewater treatment from orthophosphate with electrocoagulation takes place much faster than with metal dissolution method. Complete orthophosphate removal (starting concentration was 10.5 mg P/dm^3) with electrocoagulation process occurred after 415 minutes of research, when metal dissolution method obtained the same effect after 1445 minutes. In the wastewater with starting 7.0 pH and with electrocoagulation, the total dephosphatation occurred after 1440 min, but the metal dissolution method after this time ensure only 37% reduction in the orthophosphate concentration.

The pH value of treated wastewater increased during the every study. The most noticeable increase was while using electrocoagulation process, which attained 11.1 pH (wastewater with starting 8.0 pH) and 10.8 pH (wastewater with starting 7.0 pH) after 1440 minutes. Applying the metal dissolution method increase in pH was lower, was respectively 8.8 pH and 8.6 pH.

Concentration of iron ions concentration also increased in treated wastewater. In the wastewater with starting 8.0 pH, from 0.00 mg Fe/dm^3 to 0.16 mg Fe/dm^3 with metal dissolution method and 0.00 mg Fe/dm^3 to 0.46 mg Fe/dm^3 with electrocoagulation. In the wastewater with starting 7.0 pH, the maximum observed total iron concentration was 0.04 mg Fe/dm^3 .

Electrocoagulation method turned out to be more effective in orthophosphate removal from wastewater than metal dissolution method, which occurred in shorter time needed for dephosphatation. However it requires a more consumables funding related to the use of energy and electrodes wearing faster.